Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

Von **C. Senhofer** und **C. Brunner.**

Zweite Abhandlung.

Verhalten von Orcin gegen kohlensaures Ammon.

Wir haben in diesen Berichten, Band LXXX, II. Abtheilung, pag. 504, nachgewiesen, dass durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Resorcin sowie auf Dioxybenzoesäure, letztere Substanzen in der Weise umgeändert werden, dass entweder ein oder zwei Wasserstoffe durch die Carboxylgruppe ersetzt werden. Im Nachfolgenden wollen wir darthun, dass auch Orcin ein gleiches Verhalten gegen kohlensaures Ammon zeigt.

Die Versuchsbedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgte, waren im Wesentlichen dieselben, wie sie in der oben citirten Abhandlung angegeben sind, nur wurde das Gewichtsverhältniss, der auf einander einwirkenden Substanzen von 1:4:5 in 1:4:4 umgeändert. Der Digestor wurde jedesmal zu $^3/_4$ Theilen gefüllt und zu etwa $^5/_6$ Theilen durch 12—15 Stunden den Dämpfen von kochendem Amylalkohol ausgesetzt.

Nach dem vollständigen Erkalten zeigt sich beim Öffnen kein bedeutender Druck, aber ein höchst unangenehmer Geruch. Der Inhalt des Digestors ist dunkelroth gefärbt, die Flüssigkeit von einem Krystallbrei durchsetzt. Ohne zu trennen wurde die ganze Masse nach dem Lösen in Wasser in verdünnte Schwefelsäure gegossen und die stark saure Flüssigkeit durch wiederholte Behandlung mit Äther vollständig erschöpft. Bei den ersten Versuchen wurden die vereinigten Äthermengen zur Trennung der gebildeten Säure von dem noch vorhandenen Orcin mit Lösungen von kohlensaurem Natron durchschüttelt. Im Laufe der Untersuchung hatte

sich aber ergeben, dass es zur Erlangung eines farblosen Präparates viel vortheilhafter ist, anstatt mit kohlensaurem Natron durch einen Überschuss von frisch gefälltem kohlensauren Baryt, der in viel Wasser suspendirt ist, die gebildete Säure dem Äther zu entziehen. Freilich bietet dieses Verfahren auch den Nachtheil, dass der Äther oft erst nach langem Stehen von der wässerigen Flüssigkeit sich abscheidet und getrennt werden kann. Beim Abdestilliren hinterlässt der Äther eine dunkle Krystallmasse, welche für sich destillirt bei 288—293° viel Orcin liefert, während der höher siedende Theil, der bei dieser Temperatur noch in der Retorte zurückbleibt, nach dem Erkalten ein harzartiges Aussehen zeigt und beim Lösen in Ammon und Kalilauge dichroistische Flüssigkeiten liefert.

Die vom Äther getrennte wässerige Flüssigkeit wurde durch das Filter vom ungelösten kohlensauren Baryt befreit, mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Destilliren des Äthers bleiben starke Krusten einer gefärbten, krystallinischen Substanz zurück, welche sauer reagirt, sich auch in heissem Wasser sehr schwer, leicht aber in Alkohol löst. Die Ausbeute an dieser Säure betrug im Durchschnitt 55 Procente von dem zur Reaction verwendeten Orcin. Die Verbindung kann dadurch fast farblos erhalten werden, dass man sie unter Zusatz von Thierkohle in warmen sehr verdünnten Alkohol löst, durch Erkalten zum Krystallisiren bringt und diese Operation öfters wiederholt. Vollkommen farblos erhält man sie nur sicher, wenn man ihre Barytverbindung durch öfteres Umkrystallisiren reinigt, selbe hierauf mit Salzsäure zersetzt und die krystallinische Ausscheidung aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Säure scheidet sich in feinen harten Nadeln aus, die meist gekrümmt erscheinen. Sie ist nicht sehr beständig, schon beim längeren Kochen mit Wasser spaltet sich daraus Kohlensäure ab.

Der höchste Schmelzpunkt, welcher an ihr beobachtet wurde, lag bei 151°, jedoch lässt sich schon bei 140—142° die Abspaltung von Kohlensäure nachweisen und bei längerem Einhalten dieser Temperatur tritt gleichfalls Schmelzen ein.

Die wässerige Lösung der Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaction, mit essigsaurem Blei keine Fällung.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	I.	II.
C	57·43	57·12
H	5·09	5·05

Die lufttrockene Substanz verlor im Wasserbade 9·68 und 9·75 Procente Krystallwasser. Daraus berechnet sich für die bei 100° getrocknete Substanz die Formel $C_8H_8O_4$, für die lufttrockene die Formel $C_8H_8O_4 + H_2O$, erstere verlangt 57·14 Procent C und 4·76 Procent H, letzterer entspricht 9·68 Procent Krystallwasser. Obige Formel ist die der Orsellinsäure. Der niedere Schmelzpunkt, die Krystallform, die blaue Eisenreaction und die geringe Löslichkeit in Wasser sprechen aber entschieden dafür, dass die analysirte Verbindung nicht identisch, sondern isomer mit der Orsellinsäure ist; wir bezeichnen sie als Paraorsellinsäure.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sind circa 660 Theile Wasser nöthig um die Säure zu lösen. Die wässerige Lösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich in Ammon farblos, in Salpetersäure mit gelber Farbe löst. Durch basisch essigsaures Blei entsteht eine weisse nicht krystallinische Fällung. Weder ammoniakalische Silberoxydlösung, noch eine Lösung von alkalischem Kupferoxyd wird durch die Säure gefällt.

Zur Controle obiger Formel haben wir mehrere Salze dargestellt und analysirt: Neutrales Barytsalz: Man neutralisirt die freie Säure mit kohlensaurem Baryt in der Wärme, filtrirt von dem Überschusse des Bariumcarbonates und engt das Filtrat ein. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in vierseitigen Tafeln aus. Es ist in Wasser leicht löslich und entspricht der Formel

$$C_{16}H_{14}O_8Ba + 6H_2O.$$

Das bei 110° getrocknete Salz gab:

	$C_{16}H_{14}O_8Ba$	Gefunden
C	40·76	40·47
H	2·97	3·12
Ba	29·09	29·24

Das lufttrockene Salz verlor bei 110°:

	Berechnet	Gefunden
$6H_2O$	.13·26	13·47

Basisches Barytsalz. Vereiniget man in der Kälte concentrirte Lösungen von Ätzbaryt und neutralem paraorsellinsauren Baryt in solchen Mengenverhältnissen, dass auf je 2 Moleküle der Base 1 Molekül des Salzes vorhanden ist, so fällt ein weisses aus feinen Nadeln bestehendes Pulver nieder, das in der Fällungsflüssigkeit grau und bei Abfiltriren und Waschen röthlich wird. Es wurde, um es vor dem Einflusse der Atmosphäre zu schützen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse des so getrockneten Salzes gab:

$C_{16}H_{10}O_8Ba_3 + 8H_2O$		Gefunden
C	.21·69	21·29
H	2·94	2·79
Ba	.....46·44	46·63

Bei 100° getrocknet verlor die Verbindung 9·19 Procent Wasser, in obiger Formel entsprechen $2H_2O$ 8·13 Procent. Doch hatte sich hiebei die Substanz schon stark gebräunt.

Kupfersalz. Erhalten durch Fällen des neutralen Ammonsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es wird am besten gereinigt, indem man nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Übergiessen mit heissem Wasser wieder löst und durch Erkalten zum Krystallisiren bringt. Die Verbindung scheidet sich in feinen, wohlausgebildeten, concentrisch gruppirten Nadeln aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel $C_{16}H_{14}O_8Cu + 4H_2O$ Es verliert sein Krystallwasser bei 130°

Berechnet	Gefunden
$4H_2O$....15·34	15·31

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_{16}H_{14}O_8Cu$		Gefunden
C	..48·31	48·39
H	3·52	3·67
Cu	.15·95	15·48

Die wässerige Lösung dieser Verbindung wird durch Zusatz von Ätzammoniak intensiv grün und bei längerem Stehen roth.

Kalisalz. Nach genauer Absättigung der freien Säure mit Ätzkali krystallisirt dieses besonders in heissem Wasser sehr leicht lösliche Salz in langen flachen Nadeln, welche in Alkohol unlöslich sind. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Die lufttrockene Substanz gab analysirt:

	$C_8H_7O_4K$	Gefunden
C	46·60	46·27
H	3·40	3·61
K	18·93	18·91

Silbersalz. Versetzt man das neutrale Ammonsalz mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich ein fast unlöslicher weisser Niederschlag aus, der unter dem Mikroskope kaum krystallinisch erscheint und am Lichte langsam nachdunkelt. Das Salz krystallisirt ohne Krystallwasser, lufttrocken gab es bei der Analyse:

	$C_8H_7O_4Ag$	Gefunden
Ag	39·27	39·31

Ammonsalz. Neutralisirt man die in Wasser suspendirte freie Säure mit Ätzammoniak, so erfolgt rasch die Lösung und nach starkem Einengen scheidet sich beim Erkalten das Salz in starken, wohlausgebildeten Prismen aus.

Erhitzt man die Paraorsellinsäure in einer Retorte, so schmilzt sie unter heftigem Schäumen und Kohlensäureentwicklung, hierauf wird die Masse ruhig und bei circa 290° gehen über 70 Procent der verwendeten Säure als fast farblose, ölige Flüssigkeit über, welche bald erstarrt und vollkommen das Aussehen von Orcin hat. Ihr Siedepunkt liegt bei 289° Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr reducirt, mit Eisenchlorid gibt sie eine violette Farbenreaction.

Lässt man die gepulverte Substanz längere Zeit in feuchter ammoniakalischer Luft stehen, löst die roth gewordene Masse in Wasser und säuert mit Essigsäure an, so scheiden sich rothe Flocken ab.

Trägt man nach de Luynes die Verbindung in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure ein, so löst sie sich und Wasser scheidet aus der Flüssigkeit eine rothe, in Alkalien lösliche Sub-

stanz aus. Auch das von de Luynes angegebene Verhalten des Orcins gegen schwefelsaures Chinin trifft zu.

Die Elementaranalyse ergab:

	$C_7H_8O_2$	Gefunden
C	67·74	67·16, 67·23
H	6·45	6·60, 6·63

Trotz der verschiedenartigsten Reinigungsversuche, wie fractionirte Destillation, Krystallisiren aus Wasser, Chloroform und Benzol, Schütteln der ätherischen Lösung mit wenig kohlensaurem Natron etc. konnte für den Kohlenstoff keine höhere Zahl gefunden werden, desgleichen war der Schmelzpunkt der Substanz sowohl mit als ohne Krystallwassergehalt höher als er unter gleichen Verhältnissen für Orcin angegeben wird und nicht scharf bestimmbar.

Nichtsdestoweniger scheint die Annahme gerechtfertigt, dass das Hauptproduct der Destillation der Paraorsellinsäure Orcin ist, dass aber von einer geringen Menge einer Verunreinigung, die gleichzeitig sich bildet, kaum zu befreien ist.

Im Anschluss theilen wir noch mit, dass wir vorläufig damit beschäftigt sind das Verhalten der Pyrogallussäure zu kohlensaurem Ammon zu studiren. Der Process verläuft hier weniger glatt, als beim Orcin. Die entstehenden Producte sind zumal schwer zu trennen. Als sicher kann jedoch jetzt schon hiebei die Bildung einer Säure von der Formel $C_8H_6O_7$ also einer Trioxyphtalsäure verzeichnet werden. Wir hoffen nächstens näher darüber berichten zu können.